

3/7/6

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013568969 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2001-053176/ 200107

**Proton conductive fuel cell for electric car/household thermoelectricity supply includes a solid high polymer electrolyte consisting of a perfluorosulfonic acid film**

Patent Assignee: MIRENU CORP YG (MIRE-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000268834	A	20000929	JP 9967050	A	19990312	200107 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9967050 A 19990312

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000268834	A	9		H01M-008/02	

Abstract (Basic): **JP 2000268834 A**

**NOVELTY** - A solid high polymer electrolyte consists of a perfluorosulfonic acid film.

**DETAILED DESCRIPTION** - The perfluorosulfonic acid film is formed of repeating units of (A) and (B) of formula (I).

The ratio of the repeating unit (A) to the repeating unit (B), (A)/(B), is 1.5-10.

**USE** - A proton conductive fuel cell is used in an electric car, household thermoelectricity supply.

**ADVANTAGE** - The perfluorosulfonic acid film has 3 units of CF<sub>2</sub> at its side chain. The result produces a proton conductive fuel cell having high energy efficiency at lower costs. A cell is easily assembled and retains its performance for a long period of time. The imide acid structure of the crosslinking high polymer electrolyte has a two-unit structure. The result provides the imide acid with high acid strength, and decreases internal electrical resistance by decreasing over-voltage.

pp; 9 DwgNo 0/0

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開 2000-268834 (P 2000-268834A)

(43) 【公開日】 平成 12 年 9 月 29 日 (2000. 9. 29)

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導型燃料電池

(51) 【国際特許分類第 7 版】

H01M 8/02

C08J 5/22 CEW

C08L 71/00

H01B 1/06

H01M 8/10

【FI】

H01M 8/02 P

C08J 5/22 CEW

C08L 71/00

H01B 1/06 A

H01M 8/10

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 2

【出願形態】 OL

【全頁数】 9

(21) 【出願番号】 特願平 11-67050

(22) 【出願日】 平成 11 年 3 月 12 日 (1999. 3. 12)

(71) 【出願人】

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2000-268834 (P2000-268834A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 September 29 day (2000.9.29)

(54) [Title of Invention] PROTON-CONDUCTING FUEL CELL

(51) [International Patent Classification 7th Edition]

H01M 8/02

C08J 5/22 CEW

C08L 71/00

H01B 1/06

H01M 8/10

[FI]

H01M 8/02 P

C08J 5/22 CEW

C08L 71/00

H01B 1/06 A

H01M 8/10

【Request for Examination】 Examination not requested

【Number of Claims】 2

【Form of Application】 OL

【Number of Pages in Document】 9

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 11-67050

(22) [Application Date] 1999 March 12 day (1999.3.12)

(71) [Applicant]

【識別番号】 5 9 9 0 3 4 1 5 8

【氏名又は名称】 有限会社 ミレーヌコーポレーション

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区坂下町11番3  
3-107号

(72) 【発明者】

【氏名】 木本 協司

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区坂下町11番3  
3-107号

(74) 【代理人】

【識別番号】 1 0 0 1 0 5 3 7 1

【弁理士】

【氏名又は名称】 加古 進

【テーマコード (参考)】 4F0714J0025G3015H026

【Fターム (参考)】 4F071 AA27 AA30 AA64 AA75 AA78  
AE22 AH15 BC01 BC02 BC17 4J002 BD151 BP031 B0001  
EV176 EV236 GQ00 GQ02 5G301 CA30 CD01 5H026 AA06

(57) 【要約】

【課題】 製造コストが安く、エネルギー効率が高い上に、セルの組み立てが容易で、その性能を長期間維持できる、新規なプロトン伝導型燃料電池を提供する。

【解決手段】 固体高分子電解質として、側鎖が- $O(CF_2)_3SO_3H$ という構造を持つ、パーフロロスルホン酸膜を使用する。また、電極触媒被覆剤として、次のような構造のイミド酸を有する架橋高分子電解質を使用する。

[Applicant Code] 599034158

[Name] PRIVATE COMPANY 三 RAY JP10 CORPORATION

[Address] Kanagawa Prefecture Yokohama City Isogo-ku Sakashita town No.11 33 - 107 number

(72) [Inventor]

[Name] Kimoto cooperation Osamu

[Address] Kanagawa Prefecture Yokohama City Isogo-ku Sakashita town No.11 33 - 107 number

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Applicant Code] 100105371

[Patent Attorney]

[Name] SHIN KAKO

[Theme Code (Reference)] 4F0714J0025G3015H026

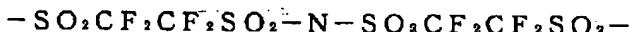
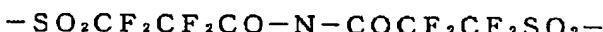
(57) [Abstract]

[Problem] In addition to fact that production cost is cheap, energy efficiency is high, the assembly of cell being easy, long-term maintenance is possible performance, the novel proton-conducting fuel cell is offered.

[Means of Solution] As solid polymeric electrolyte, it has structure, side chain -  $O(CF_2)_3SO_3H$ , perfluoro sulfonic acid membrane is used. In addition, crosslinked polymer electrolyte which possesses imide acid of next kind of structure as electrode catalyst coating agent, is used.

【化1】

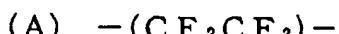
[Chemical Formula 1]



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質が、(1)式に示される(A)および(B)の繰り返し単位で構成されたパーカーフロスルホン酸膜であるプロトン伝導型燃料電池

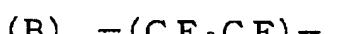
【化1】



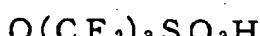
[Claim(s)]

[Claim 1] Solid polymeric electrolyte, is perfluoro sulfonic acid membrane which is formed with repeat unit of (A) and (B) which is shown in Formula (1) proton-conducting fuel cell

[Chemical Formula 1]



(1)



(ここで、繰り返し単位数の比は(A)/(B)=1. 5~10)

【請求項2】 電極触媒被覆剤が、一般式(2)式で示される架橋高分子電解質である請求項1記載のプロトン伝導型燃料電池

[Claim 2] Electrode catalyst coating agent, stated in Claim 1 which is a crosslinked polymer electrolyte which is shown with General Formula (2) formula proton-conducting fuel cell

【化2】

[Chemical Formula 2]



(ここで、Xは $-\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2-$ ；YはHまたは2価以上の金属原子；pは2以上の整数)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気自動車用や家庭向けの熱電併給用等に使用されるプロトン伝導型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プロトン伝導型燃料電池の性能を支配する固体高分子電解質としては、一般式(3)で示されるパーカロロスルホン酸膜が用いられてきた。

【化3】

$$-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_q-(\text{CF}_2\text{CF})_1-$$

(3)



上記のパーカロロスルホン酸膜の内、 $q=0$ のものは $q=1$ のものよりもイオン交換容量を大きくできるので、これを使用したプロトン伝導型燃料電池は、内部電気抵抗を下げ、エネルギー効率を高くできることが、下記の文献に開示されている。

(a) KEITH PRATER, "THE RENAISSANCE OF THE SOLID POLYMER FUEL CELL" Journal of Power Sources, 29 (1990) 239-250

(b) EUROPEAN PATENT SPECIFICATION 0289869 B1

【0003】プロトン伝導型燃料電池の性能を支配するもう一つの要素として、電極触媒被覆剤があるが、この目的には、(3)式で示されるパーカロロスルホン酸重合

[Description of the Invention]

[0001]

【Technological Field of Invention】 This invention regards proton-conducting fuel cell which is used for electric car and for the one for thermoelectric combined supply for household etc.

[0002]

【Prior Art】 Until recently, perfluoro sulfonic acid film which is shown with general formula (3) as solid polymeric electrolyte which controls performance of proton-conducting fuel cell, was used.

[Chemical Formula 3]

Because among above-mentioned perfluoro sulfonic acid film, those of  $q=0$  can make the ion exchange capacity larger than those of  $q=1$ , proton-conducting fuel cell which uses this lowers internal electrical resistance, what can make energy efficiency high, is disclosed in the below-mentioned literature.

(A) KEITH PRATER, "THE RENAISSANCE OF THE SOLID POLYMER FUEL CELL" Journal of Power Sources, 29 (1990) 239-250

(B) EUROPEAN PATENT SPECIFICATION 0289869 B1

[0003] There is a electrode catalyst coating agent, as element of another which controls performance of proton-conducting fuel cell, but those which disperse portion of high ion exchange

体の高イオン交換容量の部分を、(低級脂肪族アルコール+水)の混合溶媒に分散させたものが通常用いられている。これに対し、一般式(4)で示されるイミド酸基を含有した架橋高分子電解質が、更にイオン交換容量を高くでき、過電圧を低くできるものとして、特開平11-7969に開示されている。

capacity of the perfluoro sulfonic acid polymer which is shown with Formula (3), to mixed solvent of (lower fatty alcohol + water) are usually used for this objective. Vis-a-vis this, crosslinked polymer electrolyte which contains imide acid group which is shown with the general formula (4), furthermore has been disclosed ion exchange capacity in Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-7969 as it can make high, can make overvoltage low.

## 【化4】



(ここで、Zは $-COCF_2SO_2-$ または $-SO_2CF_2CO-$

YはHまたは2価以上の金属原子、pは2以上の整数)

【0004】しかしながら、これらの従来技術には次のような欠点が存在している。

(a) 上記の(3)式で、イオン交換容量を高くできる  $q=0$  のパーカロロスルホン酸膜は、テトラフロロエチレンと(5)式で示されるパーカロロビニルエーテル単量体を共重合し、成膜した後、加水分解して製造される。

【化5】  $CF_2 = CFO(CF_2)_2SO_2F$  (5)

【0005】U.S.P. 4,358,412で開示されているように、上記(5)式の単量体は、コストの高いクロロペンタフロロプロピレンオキサイドを用いて、次の反応により製造される。

[0004] But, next kind of deficiency exists in these Prior Art.

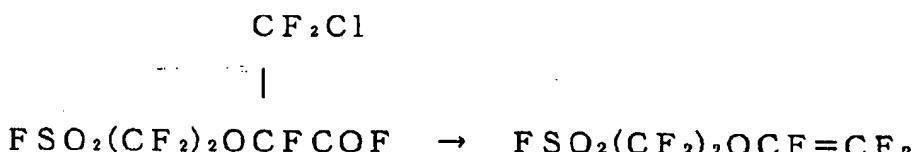
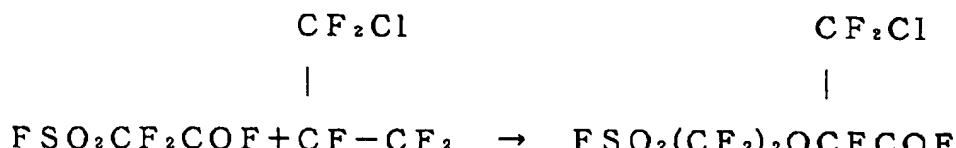
(A) With above-mentioned Formula (3), perfluoro sulfonic acid film of  $q=0$  which can make the ion exchange capacity high copolymerizes perfluoro vinyl ether monomer which is shown with tetrafluoroethylene and Formula (5), film formation after doing hydrolysis does and is produced.

[Chemical Formula 5]  $CF_2 = CFO(CF_2)_2SO_2F$  (5)

[0005] As disclosed with US Patent 4,358,412, monomer of above-mentioned Formula (5) is produced making use of chloro penta fluoro propylene oxide whose cost is high, by the following reaction.

【化6】

[Chemical Formula 6]

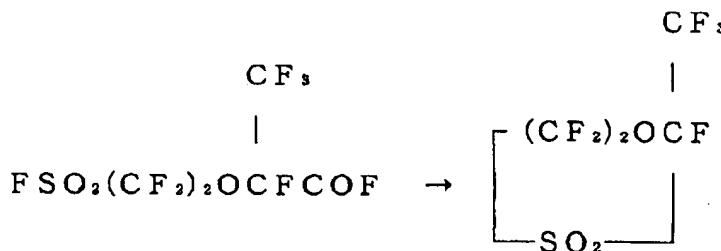
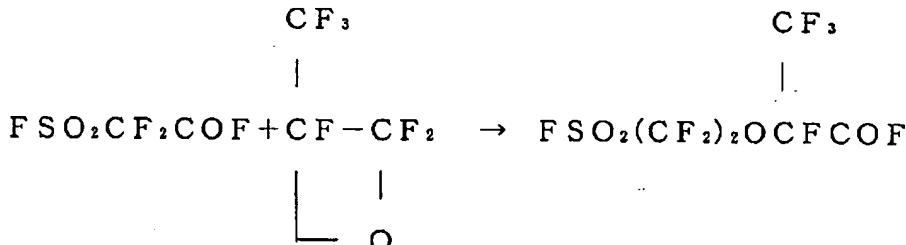


【0006】この反応において、コストの安いヘキサフロロプロピレンオキサイドを使用すると、例えば、U.S. P. 3,560,568, U. S. P. 4,329,435等に記載されているように、パーフロロビニルエーテル単量体は得られず、ビニル化段階で下記のように環状スルホンが生成してしまう。

【化7】

[0006] At time of this reacting, when hexafluoropropylene oxide whose cost is cheap is used, as stated in for example US Patent 3,560,568, US Patent 4,329,435 etc, perfluoro vinyl ether monomer is not acquired, with the vinyl conversion step as description below cyclic sulfone forms.

[Chemical Formula 7]



従って、上記(3)式で  $q=0$  のパーフロロスルホン酸膜は、製造段階でコストの高いクロロペンタフロロプロピレンオキサイドを使用せざるを得ず、この膜を使用するプロトン伝導型燃料電池の製造コストも上昇する。

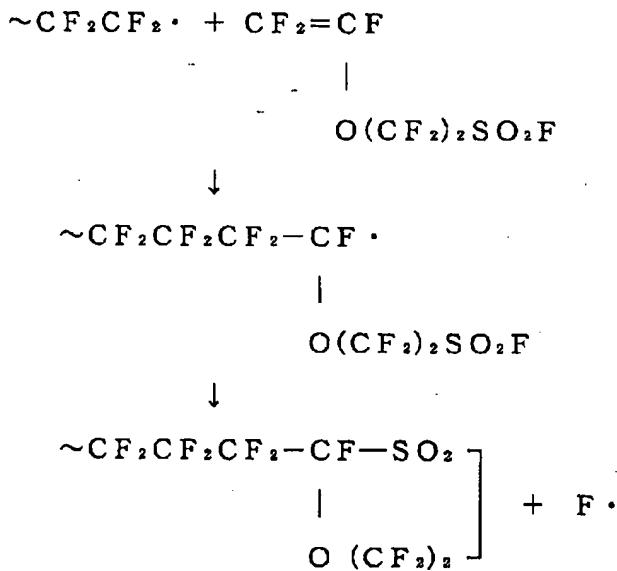
【0007】(b) U. S. P. 3,560,568 に記載されているよ

Therefore, perfluoro sulfonic acid film of  $q=0$  must use chloro penta fluoro propylene oxide whose cost is high with production step with above-mentioned Formula (3), also production cost of the proton-conducting fuel cell which uses this film rises.

[0007] (B) As stated in US Patent 3,560,568, as for cyclization

うに、上述した環化反応は単量体の製造段階のみでなく、条件により下記のような機構で共重合時にも生じて、連鎖移動を起こすことがある。その結果、得られる共重合体の分子量が充分でなく、パーフロロスルホン酸膜の機械的強度が低下して、これを使用するプロトン伝導型燃料電池のセルの組み立てや性能を長期に維持することが困難になる。こうした現象は、テトラフロロエチレンに対するパーフロビニルエーテル単量体の割合が多い程起こりやすいので、(5)式の単量体を用いて、機械的強度を保持しつつイオン交換容量を高くすることには、限界がある。

## 【化8】



【0008】(c) 上記(4)式で示される架橋高分子電解質は、イオン交換容量を(3)式のパーフロロスルホン酸膜よりはるかに大きくできる。しかしながら、特開平11-7969に記載されているように、該パーフロロスルホン酸膜と同じ原料である  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$  を製造に用いるので、下記のようにイミド酸基の構造が電子吸引性の  $\text{CF}_2$  を1単位しか含まず、N-Hの酸性があまり強くない。そのため、従来の方法に対する電気伝導度の改善効果を大きくできないという欠点がある。

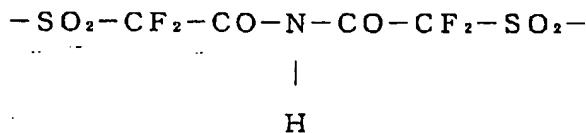
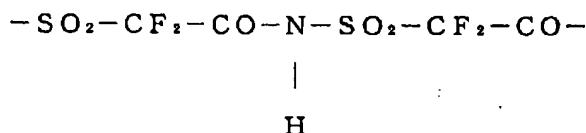
reaction which description above is done as description below with mechanism occurring even when copolymerizing not to be only a production step of monomer, due to condition, there are times when it causes chain transfer. As a result, molecular weight of copolymer which is acquired not to be a satisfactory, mechanical strength of perfluoro sulfonic acid film decreasing, it becomes difficult to maintain assembly and performance of cell of proton-conducting fuel cell which uses this in long period. Because such phenomenon is easy to happen extent whose ratio of the perfluoro vinyl ether monomer for tetrafluoroethylene is many, while keeping mechanical strength, making use of the monomer of Formula (5), there is a limit in making ion exchange capacity high.

## [Chemical Formula 8]

[0008] (C) Crosslinked polymer electrolyte which is shown with above-mentioned Formula (4) can make the ion exchange capacity larger than perfluoro sulfonic acid film of Formula (3) much. But, as stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-7969, because as said perfluoro sulfonic acid film  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$  which is the same starting material is used for production, as description below structure of imide acid group only 1 unit includes  $\text{CF}_2$  of electron withdrawing, acidity of N-H is not strong excessively. Because of that, improvement effect of electrical conductivity for conventional method there is a deficiency that cannot be made large.

【化9】

[Chemical Formula 9]



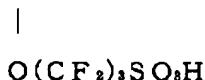
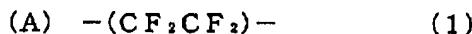
【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、製造コストが安い上に、エネルギー効率が高く、セルの組み立てが容易で、長期に渡りその性能を維持できる、プロトン伝導型燃料電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためには、本発明のプロトン伝導型燃料電池は、固体高分子電解質として、(1)式に示される(A)および(B)の繰り返し単位で構成されたパーカロロスルホン酸膜を用いている。

【化10】



(ここで、繰り返し単位数の比は(A)/(B)=1.5~10)

【0011】また、本発明のプロトン伝導型燃料電池の電極触媒被覆剤として、一般式(2)式で示される架橋高分子電解質であることが好ましい。

[0009]

【Problems to be Solved by the Invention】 It designates that as for this invention, in addition to fact that the production cost is cheap, energy efficiency is high, assembly of cell being easy, can maintain performance over long period, offers proton-conducting fuel cell as the objective.

[0010]

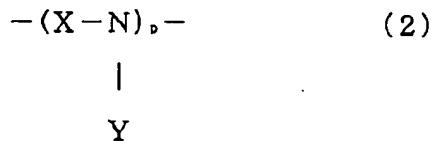
【Means to Solve the Problems】 In order to achieve above-mentioned objective, proton-conducting fuel cell of this invention has used perfluoro sulfonic acid membrane which is formed with repeat unit of (A) and (B) which is shown in Formula (1) as solid polymeric electrolyte.

[Chemical Formula 10]

【0011】 In addition, it is desirable to be a crosslinked polymer electrolyte which is shown with General Formula (2) formula as electrode catalyst coating agent of proton-conducting fuel cell of this invention.

【化11】

[Chemical Formula 11]



(ここで、Xは $-\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2-$ 、YはHまたは2価以上の金属原子、pは2以上の整数)

本発明のプロトン伝導型燃料電池は、製造コストが安く、エネルギー効率が高い上、セルの組立が容易で、性能を長時間維持できる。また、電極触媒被覆剤を $\text{CF}_2$ の単位数が多いものを用いているために、過電圧を下げ内部抵抗を低くすることが可能である。

In addition to fact that as for proton-conducting fuel cell of this invention, production cost is cheap, energy efficiency is high, assembly of cell being easy, the performance can be maintained lengthy. In addition, it is possible electrode catalyst covering commodity to lower overvoltage because those where number of units of  $\text{CF}_2$  is many are used and, to make internal resistance low.

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のプロトン伝導型燃料電池は、固体高分子電解質が、(A)および(B)の繰り返し単位で構成されたパーフロロスルホン酸膜である。

【化12】

(A)  $-(\text{CF}_2\text{CF}_2)-$  (1)(B)  $-(\text{CF}_2\text{CF})-$ 

ここで、繰り返し単位数の比(A)/(B)は、一般に1.5~10の範囲にあり、好ましくは2~7、更に好ましくは2.5~6の範囲にある。イオン交換容量は次式で表される。

【数1】イオン交換容量(meq/g乾燥樹脂) =  $1,000 / (100(A)/(B) + 328)$

【0013】また、この発明のプロトン伝導型燃料電池においては、電極触媒被覆剤として一般式(2)で示される架橋高分子電解質が用いることが望ましい。

[0012]

[Embodiment of Invention] As for proton-conducting fuel cell of this invention, solid polymeric electrolyte, is perfluoro sulfonic acid membrane which is formed with repeat unit of (A) and (B) which is shown with Formula (1).

[Chemical Formula 12]

Here, as for ratio (A)/(B) of number of repeat units, there is generally range of 1.5 to 10, preferably 2 to 7, furthermore there is a range of the preferably 2.5 to 6. ion exchange capacity is displayed with next formula.

[Mathematical Formula 1] Ion exchange capacity (meq/g dry resin) =  $1,000 / (100(A)/(B) + 328)$

[0013] In addition, regarding proton-conducting fuel cell of this invention, it is desirable for crosslinked polymer electrolyte which is shown with General Formula (2) as electrode catalyst coating agent to use.

【化 13】



(ここで、Xは $-COCF_2CF_2SO_2-$ 、 $-SO_2CF_2CF_2CO-$ または $-SO_2CF_2CF_2SO_2-$ ；YはHまたは2価以上の金属原子；pは2以上の整数)

【0014】U.S.P. 4,329,435 に記載されているように、本発明で使用されるパーフロロスルホン酸膜は、テトラフロロエチレンと(6)式で示されるパーフロロビニルエーテル単量体を共重合し、10～300 μmの厚さに成膜した後、加水分解して製造される。共重合に際して、クロロトリフロロエチレン、ヘキサフロロプロピレン、パーフロロアルキルビニルエーテル等の第三モノマーを添加することも出来る。

【化 14】 $CF_2=CFO(CF_2)_3SO_2F$  (6)

上記のパーフロロビニルエーテル単量体は、(5)式で示される単量体よりも $CF_2$ が1単位多いので、上述した共重合時における環化反応は起こらず、機械的強度を保ったまま高いイオン交換容量を実現でき、プロトン導型燃料電池のエネルギー効率の向上が計れる。また膜の機械的強度が大きいので、セルの組み立てが容易で、長期間に渡る性能の維持が可能である。

【0015】U.S.P. 4,329,435 によれば、(6)式で示される上記のパーフロロビニルエーテル単量体は、次のような反応により製造される。

[Chemical Formula 13]

(2)

[0014] As stated in US Patent 4,329,435, perfluoro sulfonic acid film which is used with this invention copolymerizes perfluoro vinyl ether monomer which is shown with tetrafluoroethylene and Formula (6), the film formation after doing, hydrolysis does in thickness of 10 to 300 m and is produced. At time of copolymerization, it is possible also to add chlorotrifluoroethylene, hexafluoropropylene, perfluoroalkyl vinyl ether or other third monomer.

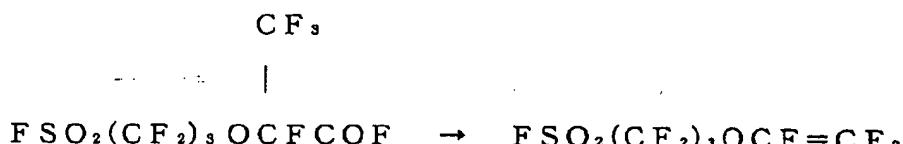
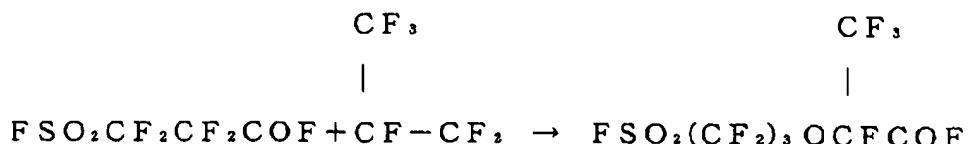
[Chemical Formula 14]  $CF_2=CFO(CF_2)_3SO_2F$  (6)

Because as for above-mentioned perfluoro vinyl ether monomer,  $CF_2$  1 unit is many in comparison with monomer which is shown with Formula (5), cyclization reaction at time of copolymerization which description above is done not to happen, while mechanical strength is maintained be able to actualize the high ion exchange capacity, you can measure improvement of energy efficiency of the proton-conducting fuel cell. In addition because mechanical strength of film is large, assembly of the cell being easy, maintenance of performance which crosses long period is possible.

[0015] According to US Patent 4,329,435, above-mentioned perfluoro vinyl ether monomer which is shown with the Formula (6) is produced by next kind of reaction.

【化15】

[Chemical Formula 15]



上記のパーフロロビニルエーテル単量体の場合には、(5)式で示される単量体より、 $\text{C F}_2$  が1単位多いので、コストの安いヘキサフロロプロピレンオキサイドを用いても、ビニル化段階での環化反応は生じない。従って、(1)式で示されるパーフロロスルホン酸膜を、固体高分子電解質として用いるプロトン伝導型燃料電池も、製造コストが低くできる。

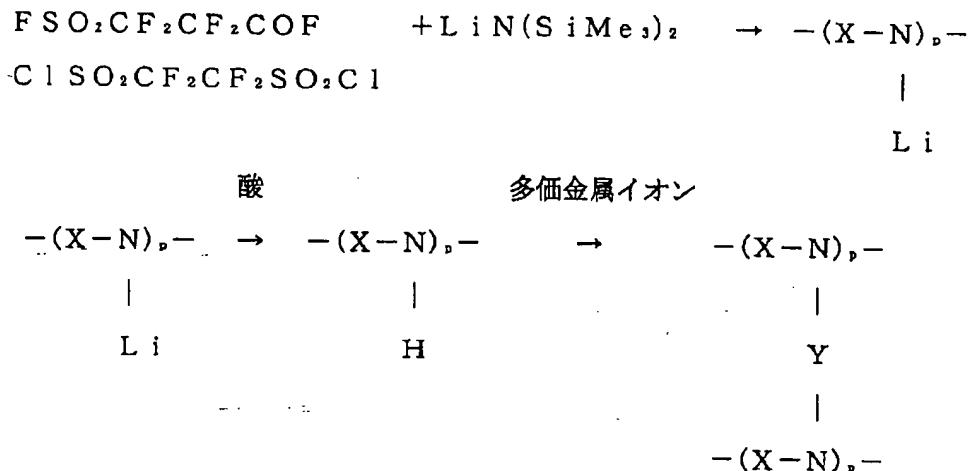
【0016】本発明において、(1)式で示される共重合体の内、イオン交換容量が高過ぎて膜状に成型できない部分を(低級脂肪族アルコール+水)に分散し、電極触媒被覆剤として用いることが可能である。しかしながら、式(2)に示される架橋高分子電解質の方が、はるかに高いイオン交換容量が実現でき、電気伝導度を高めて過電圧を小さくできるので好ましい。該架橋高分子電解質は、上記のパーフロロスルホン酸膜と同じ原料である $\text{F S O}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{C O F}$ 又は $\text{C I S O}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{S O}_2 \text{C I}$ から、特開平11-7969に記載されているのと同様な方法により、次のようにして製造される。H原子の多価金属への置換は2~30%である。

In case of above-mentioned perfluoro vinyl ether monomer, because  $\text{C F}_2$  1 unit is more than monomer which is shown with Formula (5), making use of the hexafluoropropylene oxide whose cost is cheap, cyclization reaction with vinyl conversion step does not occur. Therefore, as solid polymeric electrolyte, it uses perfluoro sulfonic acid film which is shown with the Formula (1), production cost can make also proton-conducting fuel cell which, low.

[0016] Regarding to this invention, among copolymer which are shown with the Formula (1), ion exchange capacity being too high, to disperse portion which molding it is not possible in film to (lower fatty alcohol + water), it is possible to use as the electrode catalyst coating agent. But, crosslinked polymer electrolyte which is shown in Formula (2), be able to actualize themuch high ion exchange capacity, because electrical conductivity is raised and overvoltage can be made small, it is desirable. said crosslinked polymer electrolyte, that as above-mentioned perfluoro sulfonic acid membrane from  $\text{F S O}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{C O F}$  or the  $\text{C I S O}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{S O}_2 \text{C I}$  which is same starting material, it is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-7969, is produced with same method, following way. Substitution to polyvalent metal of H atom is 2 to 30%.

【化16】

[Chemical Formula 16]



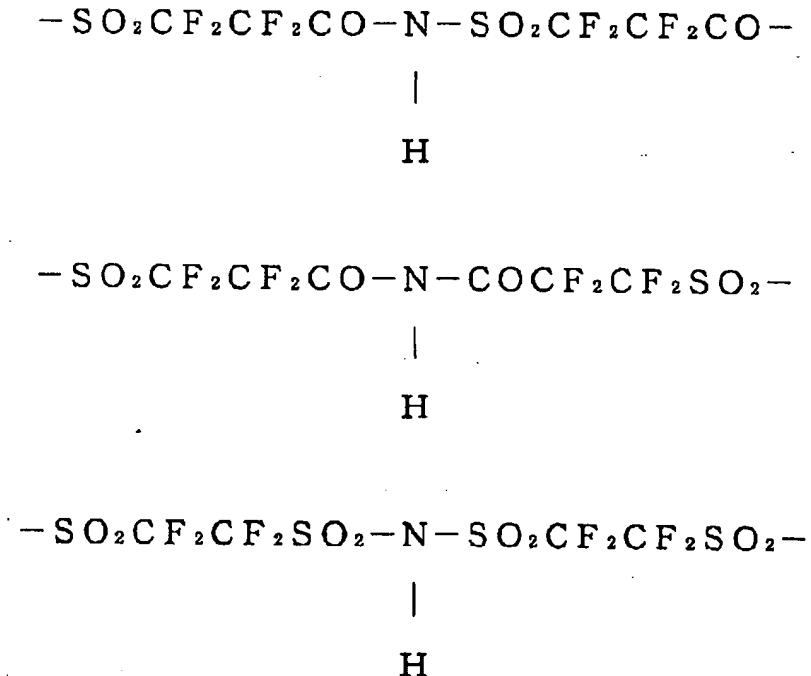
(ここでX, Yおよびpは前記と同じ)

【0017】上記の架橋高分子電解質は、(4)式の架橋高分子電解質と比較した場合、下記のようにイミド酸基の構造が電子吸引性の $\text{C F}_2$ を2単位含むため、 $\text{N}-\text{H}$ の酸強度が強く電気伝導度を大きくする効果が著しい。

【化17】

[0017] As for above-mentioned crosslinked polymer electrolyte, when it compares with crosslinked polymer electrolyte of the Formula (4), as description below because construction of imide acid group the 2 unit it includes  $\text{C F}_2$  of electron withdrawing, acid strength of  $\text{N}-\text{H}$  to be strong effect which enlarges electrical conductivity is considerable.

[Chemical Formula 17]



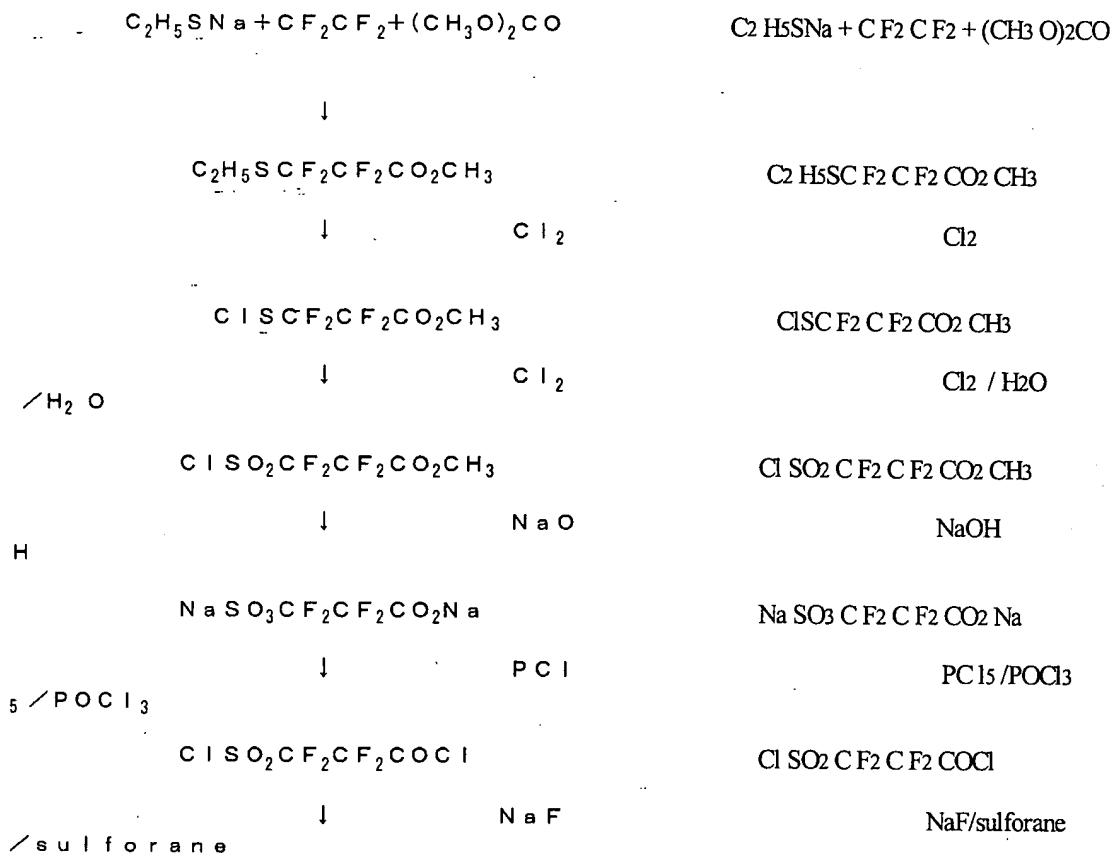
【0018】本発明のプロトン伝導型燃料電池で使用す

[0018] You use with proton-conducting fuel cell of this inventi

る、固体高分子電解質と電極触媒被覆剤の共通の原料である  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF}$  は、下記のいずれかの方法で製造される。

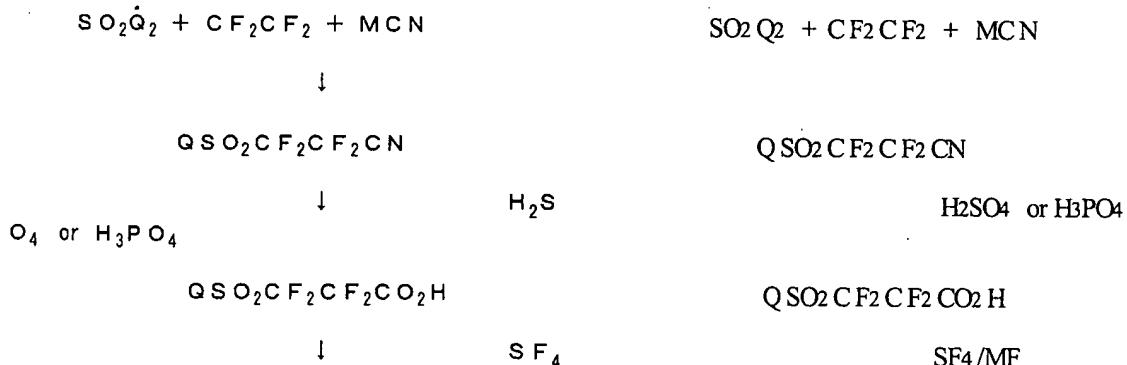
U. S. P. 4,329,435 に記載の方法

【化18】



【0019】

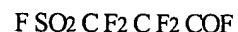
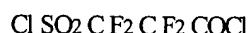
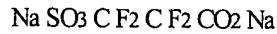
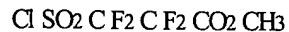
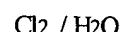
【化19】



on,  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF}$  which is a common starting material of solid polymeric electrolyte and electrode catalyst coating agent is produced with method of the below-mentioned any.

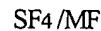
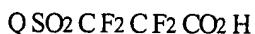
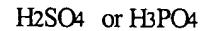
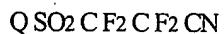
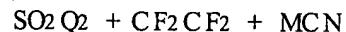
It stated in US Patent 4,329,435 method

[Chemical Formula 18]

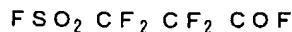


[0019]

[Chemical Formula 19]



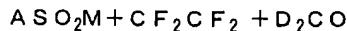
MF



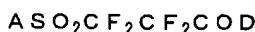
(ここでQはハロゲン、Mはアルカリ金属イオン)

[0020]

[化20]



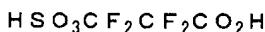
↓



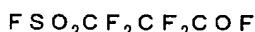
↓

加水分解後、酸添加

アルカリ



↓

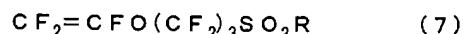
SF<sub>4</sub>

(ここでAはOM、R、NR<sub>2</sub>またはNH<sub>2</sub>、RはC1～C5のアルキル基または

アリル基、Mは前記と同じ、DはハロゲンまたはOR)

なお、本発明で、固体高分子電解質として使用するパーフロロスルホン酸膜は、U.S.P. 4,329,434 に記載されているように、テトラフロロエチレンと(7)式で示されるフッ素化ビニルエーテルを共重合し、成膜した後、加水分解して製造することも可能である。

[化21]

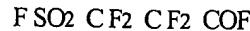


(ここで、Rは前記と同じ)

[0021]

【実施例】次に参考例および実施例を示し、本発明を更に詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものでは無い。

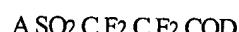
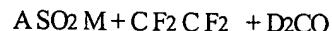
<参考例1>U.S.P. 4,329,435 の実施例1に従い、FSO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COFを合成した。この化合物を、U.S.P



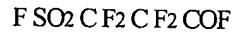
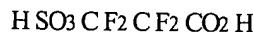
(Here as for Q as for halogen, M alkali metal ion)

[0020]

[Chemical Formula 20]



After alkali hydrolysis, acid addition

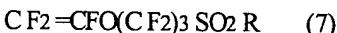


(Here as for A as for OM, R, NR<sub>2</sub> or NH<sub>2</sub>, R alkyl group of C1 to C5 or

As for allyl group, M same as description above, as for D halogen or OR)

Furthermore, also it is possible with this invention, perfluoro sulfonic acid film which you use as solid polymeric electrolyte, as stated in US Patent 4,329,434, to copolymerize fluorination vinyl ether which is shown with tetrafluoroethylene and Formula (7), film formation after doing the hydrolysis to do and to produce.

[Chemical Formula 21]



(Here, as for R description above same)

[0021]

[Working Example(s)] Reference Example and Working Example are shown next, this invention is explained furthermore in detail, but range of this invention is not something which is limited in these.

<Reference Example 1> In accordance with Working Example 1 of US Patent 4,329,435, FSO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COF was

4,329,435 の実施例 2 に従い、ヘキサフロロプロピレンオキサイドと反応させて、 $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_2)_3\text{COF}$ を得た。更に、U.S.P. 4,329,435 の実施例 3 に従って、該化合物を炭酸ナトリウム上で熱分解し、パーフロロビニルエーテル単量体： $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ を得た。

【0022】<参考例 2>参考例 1 で合成した  $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{OCF}=\text{CF}_2$  を、U.S.P. 4,329,435 の実施例 4 と同様な方法により、水を溶媒とし、触媒として過硫酸アンモニウム-亜硫酸水素ナトリウムのレドックス触媒、乳化剤としてパーフロロオクタン酸アンモニウムを用い、テトラフロロエチレンの圧力 5 気圧、重合温度 40°C の条件下で、テトラフロロエチレンと共に重合させた。得られた共重合体を、厚さ 100 μm の膜状物に成型した後、アルカリで加水分解して、イオン交換容量が 1.2 (meq/g 乾燥樹脂) のパーフロロスルホン酸膜を得た。

【0023】<参考例 3>参考例 1 で得られた  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF}$  を、特開平 11-7969 の実施例 1 と同様な方法により、テトラヒドロフランを溶媒とし、リチウムビス(トリメチルシリル)アミドと反応させ高分子電解質を得た。この高分子電解質を硫酸で H 型に変え、更に酢酸マグネシウムと反応させて、イミド酸基の約 10% の水素原子がマグネシウム原子に置換された架橋高分子電解質を得た。

【0024】<実施例 1> 40 重量% の白金触媒担持カーボンに、参考例 3 で得られた架橋高分子電解質の 5 重量% エタノール溶液を、白金触媒と架橋高分子電解質との重量比が 2:1 となるように添加し、均一に分散させてペーストを調製した。このペーストを 200 メッシュのスクリーンを用いて、ポリテトラフロロエチレンのシート上に塗布した後、100°C で乾燥して触媒シートを得た。2 枚の触媒シートの触媒層を向かい合わせ、その間に参考例 2 で得られたパーフロロスルホン酸膜を塩酸で H 型にしてはさみ、150°C、圧力 50 kg/cm<sup>2</sup> でホットプレスした後、両面のポリテトラフロロエチレンシートを剥がして、膜電極接合体を作製した。一方、厚さ 400 ミクロンのカーボンクロスを、ポリテトラフロロエチレンの分散液に浸漬した後、340°C でシンタリングを行い、触媒層支持体を作製した。これら膜電極接合体と触媒層支持体を積層し、燃料電池単セル評価装置に組み込み、燃料に水素ガス、酸化剤に空気を用いて、常圧、セル温度 70°C で単セル特性試験を行ったところ、1.0 A/cm<sup>2</sup> の電流密度において、

synthesized. This compound, in accordance with Working Example 2 of US Patent 4,329,435, reacting with the hexafluoropropylene oxide, it acquired  $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_2)_3\text{COF}$ . Furthermore, following to Working Example 3 of US Patent 4,329,435, thermal decomposition it did the said compound on sodium carbonate, acquired perfluoro vinyl ether monomer :  $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ .

[0022] <Reference Example 2> It designated water as solvent  $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{OCF}=\text{CF}_2$  which is synthesized with Reference Example 1, with Working Example 4 and same method of US Patent 4,329,435, as the catalyst under condition of pressure 5 atmosphere, polymerization temperature 40 °C of tetrafluoroethylene, it copolymerized with the tetrafluoroethylene making use of perfluoro octanoic acid ammonium as redox catalyst, emulsifier of ammonium persulfate - sodium hydrogen sulfite. in film of thickness 100 m formulation after doing, hydrolysis doing copolymer which is acquired, with alkali, ion exchange capacity acquired the perfluoro sulfonic acid film of 1.2 (meq/g dry resin).

[0023] <Reference Example 3> It designated tetrahydrofuran as solvent  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF}$  which is acquired with the Reference Example 1, with Working Example 1 and same method of Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-7969, reacted with the lithium bis(trimethylsilyl) amide and acquired polymeric electrolyte. It changed this polymeric electrolyte into H form with sulfuric acid, furthermore reacted with magnesium acetate, it acquired crosslinked polymer electrolyte where hydrogen atom of approximately 10% of imide acid group is substituted to magnesium atom.

[0024] <Working Example 1> In platinum catalyst-bearing carbon of 40 weight %, 5 weight % ethanol solution of crosslinked polymer electrolyte which is acquired with Reference Example 3, in order for weight ratio of platinum catalyst and crosslinked polymer electrolyte to become 2:1, it added, dispersed to uniform and manufactured the paste. After applying this paste on sheet of poly tetrafluoroethylene making use of the screen of 200 mesh, drying with 100 °C, it acquired catalyst sheet. It faced and adjusted catalyst layer of 2 catalyst sheet, hot press after doing peeling poly tetrafluoroethylene sheet of both surfaces with scissors and 150 °C, pressure 50 kg/cm<sup>2</sup> with the hydrochloric acid with perfluoro sulfonic acid film which at that time is acquired with Reference Example 2 as H form, it produced film electrode joint. On one hand, after soaking carbon cloth of thickness 400 micron, in dispersion of the poly tetrafluoroethylene, sintering was done with 340 °C, catalyst layer support was produced. When it laminated these film electrode joint and catalyst layer support, installed in fuel cell unit cell test apparatus, in fuel in hydrogen gas and oxidant it

セル出力電圧は0.71Vであった。

【0025】<実施例2>共重合条件を調整して、参考例2よりもイオン交換容量の高い共重合体を得、(イソプロピルアルコール+水)の混合溶媒に分散した。これを架橋高分子電解質のエタノール溶液の代わりに用いて、実施例1と同様に操作し、触媒シートを作製した。この触媒シートを用いて、実施例1と同様に評価セルを組み立て、同じ条件で単セル評価を行ったところ、1.0 A/cm<sup>2</sup>の電流密度において、セル出力電圧は0.65Vであった。

【0026】<比較例1>実施例1において、パーフロロスルホン酸膜として、イオン交換容量が0.91(meq/g乾燥樹脂)で、厚みが175μmのナフィオン膜(DuPont社製)を用い、架橋高分子電解質の代わりに、ナフィオン重合体を(イソプロピルアルコール+水)混合溶媒に分散させた溶液を用いて、同様の単セル評価を行ったところ、1.0 A/cm<sup>2</sup>の電流密度において、セル出力電圧は0.45Vであった。

【0027】

【発明の効果】本発明のプロトン伝導型燃料電池は、側鎖のCF<sub>2</sub>の単位数が3という特定の値をとるパーフロロスルホン酸膜を固体高分子電解質として用いるため、製造コストが安くエネルギー効率が高い上、セルの組み立てが容易で、その性能を長期間維持できる。また、電極触媒被覆剤として用いる架橋高分子電解質は、イミド酸の構造が2単位のCF<sub>2</sub>を有するため、イミド酸の酸強度が強く、過電圧を下げ内部電気抵抗を低くする効果が大きい。

did unit cell test of characteristics with the ambient pressure, cell temperature 70 °C making use of air, cell output voltage was 0.71V in degree of current density of 1.0 A/cm<sup>2</sup>.

[0025] <Working Example 2> Adjusting copolymerization condition, you obtained copolymer where ion exchange capacity is high in comparison with Reference Example 2 dispersed to mixed solvent of (isopropyl alcohol + water). This using in place of ethanol solution of crosslinked polymer electrolyte, it operated in same way as Working Example 1, produced catalyst sheet. Making use of this catalyst sheet, when it assembled test cell in same way as Working Example 1, appraised unit cell with same condition, cell output voltage was the 0.65V in current density of 1.0 A/cm<sup>2</sup>.

[0026] <Comparative Example 1> In Working Example 1, as perfluoro sulfonic acid film, ion exchange capacity being 0.91(meq/g dry resin), thickness making use of Nafion film (DuPont supplied) of 175 m, in place of crosslinked polymer electrolyte, when similar unit cell appraisal was done making use of solution which disperses Nafion polymer to (isopropyl alcohol + water) mixed solvent, cell output voltage was 0.45V in the current density of 1.0 A/cm<sup>2</sup>.

[0027]

[Effects of the Invention] Proton-conducting fuel cell of this invention in order perfluoro sulfonic acid film which takes specific value, number of units of CF<sub>2</sub> of side chain 3 to use, as solid polymeric electrolyte the production cost to be cheap in addition to fact that energy efficiency is high, the assembly of cell being easy, long-term maintenance can do performance. In addition, as for crosslinked polymer electrolyte which it uses as electrode catalyst coating agent, because the structure of imide acid has CF<sub>2</sub> of 2 unit, acid strength of imide acid is strong, overvoltage is lowered and effect which makes internal electrical resistance low is large.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-268834

(P2000-268834A)

(43)公開日 平成12年9月29日(2000.9.29)

(51)Int.Cl.

H 01 M 8/02  
C 08 J 5/22  
C 08 L 71/00  
H 01 B 1/06  
H 01 M 8/10

識別記号

CEW

F I

H 01 M 8/02  
C 08 J 5/22  
C 08 L 71/00  
H 01 B 1/06  
H 01 M 8/10

テーマコード(参考)

P 4 F 0 7 1  
CEW 4 J 0 0 2  
5 G 3 0 1  
A 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平11-67050

(22)出願日

平成11年3月12日(1999.3.12)

(71)出願人 599034158

有限会社 ミレーヌコーポレーション  
神奈川県横浜市磯子区坂下町11番33-107  
号

(72)発明者 木本 協司

神奈川県横浜市磯子区坂下町11番33-107  
号

(74)代理人 100105371

弁理士 加古 進

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プロトン伝導型燃料電池

(57)【要約】

【課題】製造コストが安く、エネルギー効率が高い上に、セルの組み立てが容易で、その性能を長期間維持できる、新規なプロトン伝導型燃料電池を提供する。

【解決手段】固体高分子電解質として、側鎖が- $\text{O}(\text{C}$

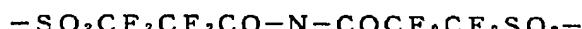
$\text{F}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ という構造を持つ、パーフロロスルホン酸膜を使用する。また、電極触媒被覆剤として、次のような構造のイミド酸を有する架橋高分子電解質を使用する。

【化1】



|

H



|

H

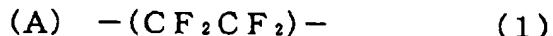


|

H

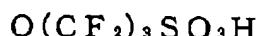
【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質が、(1)式に示される(A)および(B)の繰り返し単位で構成されたパーフロ



ロスルホン酸膜であるプロトン伝導型燃料電池

【化1】



(ここで、繰り返し単位数の比は(A)/(B)=1.5~10)

【請求項2】 電極触媒被覆剤が、一般式(2)式で示される架橋高分子電解質である請求項1記載のプロトン

伝導型燃料電池

【化2】



|

Y

(ここで、Xは $-COCF_2CF_2SO_2-$ 、 $-SO_2CF_2CF_2CO-$ または $-SO_2CF_2CF_2SO_2-$ ；YはHまたは2価以上の金属原子；pは2以上の整数)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気自動車用や家庭向けの熱電併給用等に使用されるプロトン伝導型燃料電池に関する。

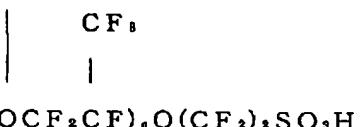
【0002】

【従来の技術】従来、プロトン伝導型燃料電池の性能を支配する固体高分子電解質としては、一般式(3)で示されるパーフロスルホン酸膜が用いられてきた。

【化3】



(3)



上記のパーフロスルホン酸膜の内、q=0のものはq=1のものよりイオン交換容量を大きくできるので、これを使用したプロトン伝導型燃料電池は、内部電気抵抗を下げ、エネルギー効率を高くできることが、下記の文献に開示されている。

(a) KEITH PRATER, "THE RENAISSANCE OF THE SOLID POLYMER FUEL CELL" Journal of Power Sources, 29(1990) 239-250

(b) EUROPEAN PATENT SPECIFICATION 0289869 B1

【0003】プロトン伝導型燃料電池の性能を支配する

もう一つの要素として、電極触媒被覆剤があるが、この目的には、(3)式で示されるパーフロスルホン酸重合体の高イオン交換容量の部分を、(低級脂肪族アルコール+水)の混合溶媒に分散させたものが通常用いられている。これに対し、一般式(4)で示されるイミド酸基を含有した架橋高分子電解質が、更にイオン交換容量を高くでき、過電圧を低くできるものとして、特開平11-7969に開示されている。

【化4】

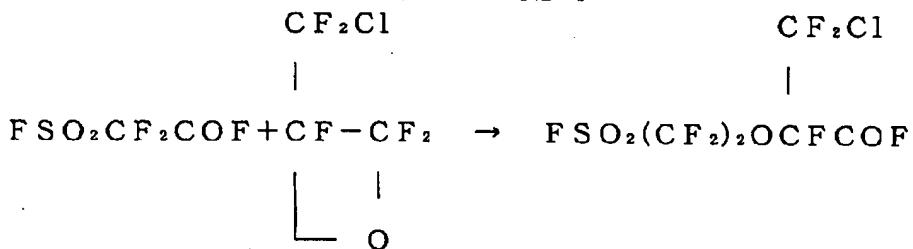


(ここで、Zは $-COCF_2SO_2-$ または $-SO_2CF_2CO-$

YはHまたは2価以上の金属原子、pは2以上の整数)

【0004】しかしながら、これらの従来技術には次のような欠点が存在している。

(a)上記の(3)式で、イオン交換容量を高くできる $q=0$ のパーフロロスルホン酸膜は、テトラフロロエチレンと(5)式で示されるパーフロロビニルエーテル単量体を共重合し、成膜した後、加水分解して製造される。



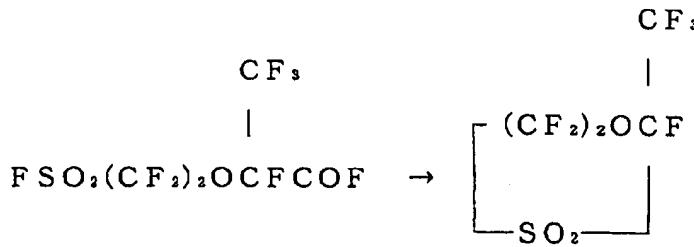
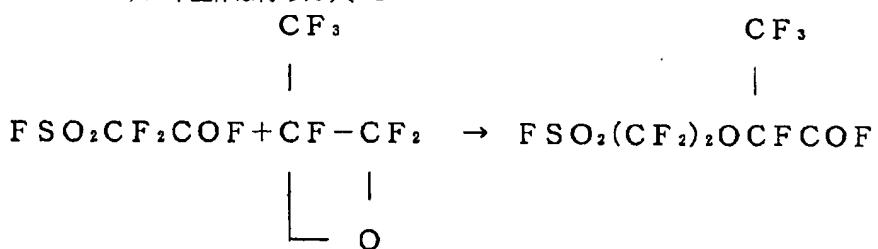
【化5】 $CF_2 = CFO(CF_2)_2SO_2F$  (5)

【0005】U.S.P.4,358,412で開示されているように、上記(5)式の单量体は、コストの高いクロロペンタフロロプロピレンオキサイドを用いて、次の反応により製造される。

【化6】



【0006】この反応において、コストの安いヘキサフロロプロピレンオキサイドを使用すると、例えば、U.S.P.3,560,568、U.S.P.4,329,435等に記載されているように、パーフロロビニルエーテル単量体は得られず、ビニ



従って、上記(3)式で $q=0$ のパーフロロスルホン酸

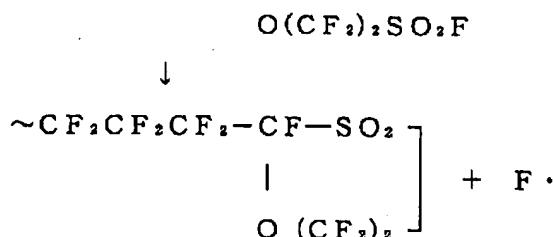
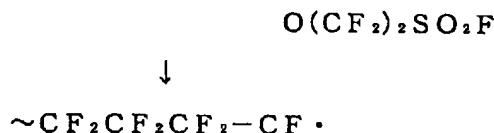
膜は、製造段階でコストの高いクロロペンタフロロプロ

ビレンオキサイドを使用せざるを得ず、この膜を使用するプロトン伝導型燃料電池の製造コストも上昇する。

【0007】(b) U.S.P.3,560,568 に記載されているように、上述した環化反応は単量体の製造段階のみでなく、条件により下記のような機構で共重合時にも生じて、連鎖移動を起こすことがある。その結果、得られる共重合体の分子量が充分でなく、パーフロロスルホン酸膜の機械的強度が低下して、これを使用するプロトン伝

導型燃料電池のセルの組み立てや性能を長期に維持することが困難になる。こうした現象は、テトラフロロエチレンに対するパーフロロビニールエーテル単量体の割合が多い程起こりやすいので、(5)式の単量体を用いて、機械的強度を保持しつつイオン交換容量を高くすることには、限界がある。

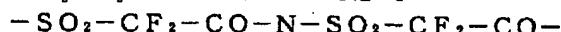
【化8】



【0008】(c) 上記(4)式で示される架橋高分子電解質は、イオン交換容量を(3)式のパーフロロスルホン酸膜よりはるかに大きくできる。しかしながら、特開平11-7969に記載されているように、該パーフロロスルホン酸膜と同じ原料である  $\text{FSO}_2\text{CF}_2$ 、  $\text{COF}$  を製

造に用いるので、下記のようにイミド酸基の構造が電子吸引性の  $\text{CF}_2$  を1単位しか含まず、N-Hの酸性があり強くない。そのため、従来の方法に対する電気伝導度の改善効果を大きくできないという欠点がある。

【化9】



H

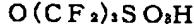
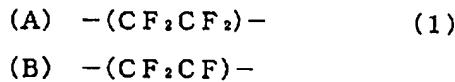
【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、製造コストが安い上に、エネルギー効率が高く、セルの組み立てが容易で、長期に渡りその性能を維持できる、プロトン伝導型燃料電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明のプロトン伝導型燃料電池は、固体高分子電解質として、(1)式に示される(A)および(B)の繰り返し単位で構成されたパーフロロスルホン酸膜を用いている。

【化10】



(ここで、繰り返し単位数の比は(A)/(B)=1.5~10)

【0011】また、本発明のプロトン伝導型燃料電池の電極触媒被覆剤として、一般式(2)式で示される架橋高分子電解質であることが好ましい。

【化11】



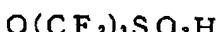
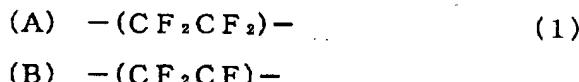
|

Y

(ここで、Xは $-C O C F_2 C F_2 S O_2-$ 、 $-S O_2 C F_2 C F_2 C O-$ または $-S O_2 C F_2 C F_2 S O_2-$ 、YはHまたは2価以上の金属原子、pは2以上の整数)

本発明のプロトン伝導型燃料電池は、製造コストが安く、エネルギー効率が高い上、セルの組立が容易で、性能を長時間維持できる。また、電極触媒被覆剤を $C F_2$ の単位数が多いものを用いているために、過電圧を下げ内部抵抗を低くすることが可能である。

【0012】



ここで、繰り返し単位数の比(A)/(B)は、一般に1.5~10の範囲にあり、好ましくは2~7、更に好ましくは2.5~6の範囲にある。イオン交換容量は次式で表される。

【数1】イオン交換容量(meq/g乾燥樹脂)=1,000/  
 $-(X-N)_p-$

(100(A)/(B)+328)

【0013】また、この発明のプロトン伝導型燃料電池においては、電極触媒被覆剤として一般式(2)で示される架橋高分子電解質が用いることが望ましい。

【化13】

(2)

|

Y

(ここで、Xは $-C O C F_2 C F_2 S O_2-$ 、 $-S O_2 C F_2 C F_2 C O-$ または $-S O_2 C F_2 C F_2 S O_2-$ ；YはHまたは2価以上の金属原子；pは2以上の整数)

【0014】U.S.P.4,329,435に記載されているように、本発明で使用されるパーフロロスルホン酸膜は、テトラフロロエチレンと(6)式で示されるパーフロロビニルエーテル単量体を共重合し、1.0~3.00μmの厚さに成膜した後、加水分解して製造される。共重合に際して、クロロトリフロロエチレン、ヘキサフロロプロピレ

ン、パーフロロアルキルビニルエーテル等の第三モノマーを添加することも出来る。

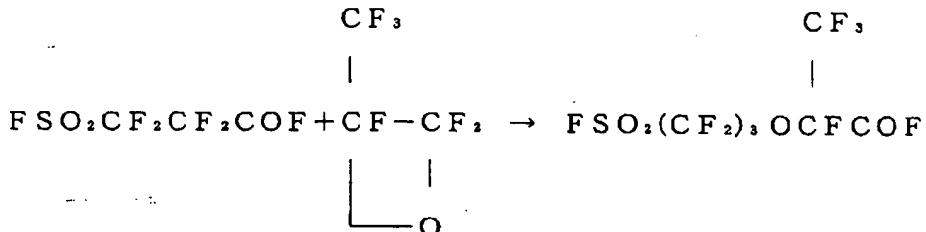
【化14】 $C F_2 = C F O (C F_2)_3 S O_2 F \quad (6)$

上記のパーフロロビニルエーテル単量体は、(5)式で示される単量体よりも $C F_2$ が1単位多いので、上述した共重合時における環化反応は起こらず、機械的強度を保

ったまま高いイオン交換容量を実現でき、プロトン伝導型燃料電池のエネルギー効率の向上が計れる。また膜の機械的強度が大きいので、セルの組み立てが容易で、長期間に渡る性能の維持が可能である。

【0015】U.S.P.4,329,435 によれば、(6)式で示される上記のパーフロロビニルエーテル単量体は、次のような反応により製造される。

【化15】

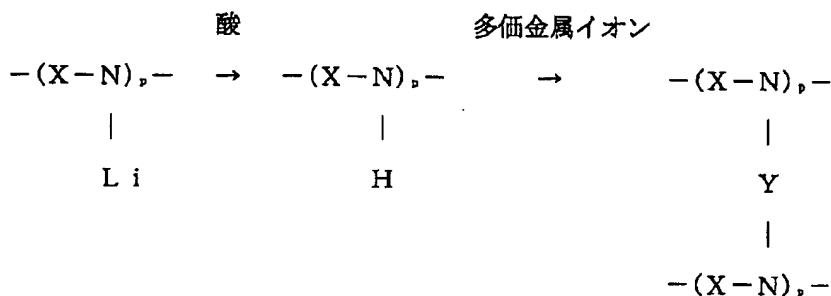
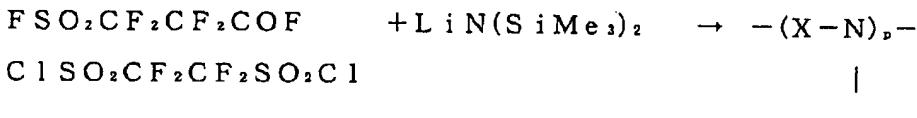


上記のパーフロロビニルエーテル単量体の場合には、(5)式で示される単量体より、 $\text{C F}_2$  が 1 単位多いので、コストの安いヘキサフロロプロピレンオキサイドを用いても、ビニル化段階での環化反応は生じない。従って、(1)式で示されるパーフロロスルホン酸膜を、固体高分子電解質として用いるプロトン伝導型燃料電池も、製造コストが低くできる。

【0016】本発明において、(1)式で示される共重合体の内、イオン交換容量が高過ぎて膜状に成型できない部分を(低級脂肪族アルコール+水)に分散し、電極触媒

被覆剤として用いることが可能である。しかしながら、式(2)に示される架橋高分子電解質の方が、はるかに高いイオン交換容量が実現でき、電気伝導度を高めて過電圧を小さくできるので好ましい。該架橋高分子電解質は、上記のパーフロロスルホン酸膜と同じ原料である $\text{F S O}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{C O F}$  又は $\text{C I S O}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{S O}_2 \text{C I}$  から、特開平11-7969に記載されているのと同様な方法により、次のようにして製造される。H原子の多価金属への置換は 2~30%である。

【化16】

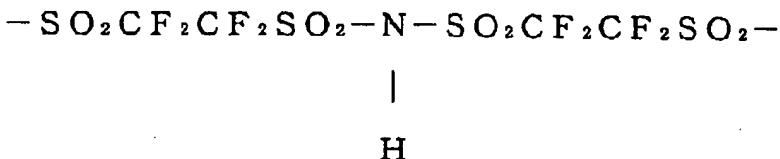
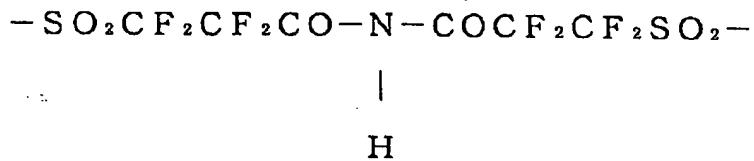
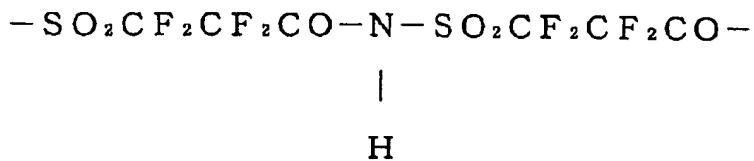


(ここで X, Y および p は前記と同じ)

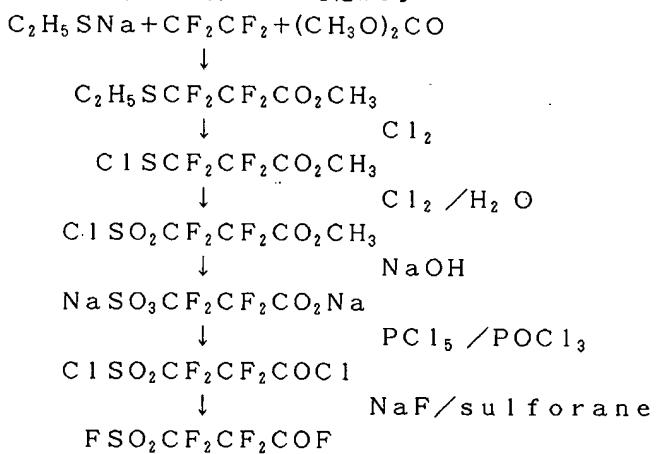
【0017】上記の架橋高分子電解質は、(4)式の架橋高分子電解質と比較した場合、下記のようにイミド酸基の構造が電子吸引性の $\text{C F}_2$ を 2 単位含むため、 $\text{N} - \text{H}$

の酸強度が強く電気伝導度を大きくする効果が著しい。

【化17】

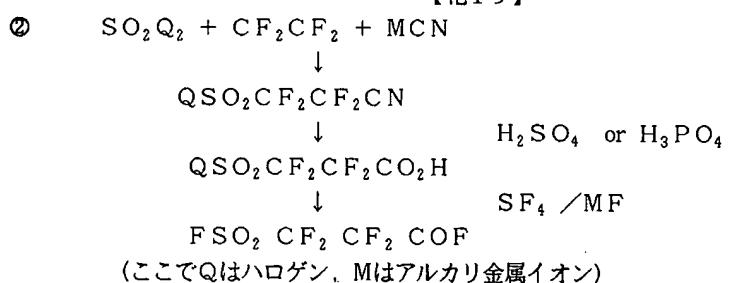


【0018】本発明のプロトン伝導型燃料電池で使用する、固体高分子電解質と電極触媒被覆剤の共通の原料である  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF}$  は、下記のいずれかの方  
法で製造される。  
①U.S.P.4,329,435 に記載の方法  
【化18】



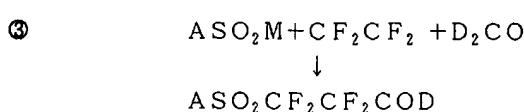
[0019]

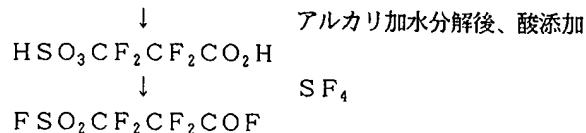
【化19】



[0020]

【化20】

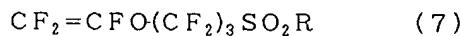




(ここでAはOM, R, NR<sub>2</sub>またはNH<sub>2</sub>, RはC1～C5のアルキル基またはアリル基, Mは前記と同じ, DはハロゲンまたはOR)

なお、本発明で、固体高分子電解質として使用するパーフロスルホン酸膜は、U.S.P.4,329,434に記載されているように、テトラフロロエチレンと(7)式で示されるフッ素化ビニルエーテルを共重合し、成膜した後、加水分解して製造することも可能である。

#### 【化21】



(ここで、Rは前記と同じ)

#### 【0021】

【実施例】次に参考例および実施例を示し、本発明を更に詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものでは無い。

＜参考例1＞U.S.P.4,329,435の実施例1に従い、FSO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COFを合成した。この化合物を、U.S.P.4,329,435の実施例2に従い、ヘキサフロロプロピレンオキサイドと反応させて、FSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COFを得た。更に、U.S.P.4,329,435の実施例3に従って、該化合物を炭酸ナトリウム上で熱分解し、パーフロビニルエーテル単量体：FSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCF=CF<sub>2</sub>を得た。

【0022】＜参考例2＞参考例1で合成したFSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCF=CF<sub>2</sub>を、U.S.P.4,329,435の実施例4と同様な方法により、水を溶媒とし、触媒として過硫酸アンモニウム-亜硫酸水素ナトリウムのレドックス触媒、乳化剤としてパーフロオクタン酸アンモニウムを用い、テトラフロロエチレンの圧力5気圧、重合温度40°Cの条件下で、テトラフロロエチレンと共重合させた。得られた共重合体を、厚さ100μmの膜状物に成型した後、アルカリで加水分解して、イオン交換容量が1.2(meq/g乾燥樹脂)のパーフロスルホン酸膜を得た。

【0023】＜参考例3＞参考例1で得られたFSO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COFを、特開平11-7969の実施例1と同様な方法により、テトラヒドロフランを溶媒とし、リチウムビス(トリメチルシリル)アミドと反応させ高分子電解質を得た。この高分子電解質を硫酸でH型に変え、更に酢酸マグネシウムと反応させて、イミド酸の約10%の水素原子がマグネシウム原子に置換された架橋高分子電解質を得た。

【0024】＜実施例1＞40重量%の白金触媒担持カーボンに、参考例3で得られた架橋高分子電解質の5重量%エタノール溶液を、白金触媒と架橋高分子電解質との重量比が2:1となるように添加し、均一に分散させ

てペーストを調製した。このペーストを200メッシュのスクリーンを用いて、ポリテトラフロロエチレンのシート上に塗布した後、100°Cで乾燥して触媒シートを得た。2枚の触媒シートの触媒層を向かい合わせ、その間に参考例2で得られたパーフロスルホン酸膜を塩酸でH型にしてはさみ、150°C、圧力50kg/cm<sup>2</sup>でホットプレスした後、両面のポリテトラフロロエチレンシートを剥がして、膜電極接合体を作製した。一方、厚さ400ミクロンのカーボンクロスを、ポリテトラフロロエチレンの分散液に浸漬した後、340°Cでシンタリングを行い、触媒層支持体を作製した。これら膜電極接合体と触媒層支持体を積層し、燃料電池単セル評価装置に組み込み、燃料に水素ガス、酸化剤に空気を用いて、常圧、セル温度70°Cで単セル特性試験を行ったところ、1.0A/cm<sup>2</sup>の電流密度において、セル出力電圧は0.71Vであった。

【0025】＜実施例2＞共重合条件を調整して、参考例2よりもイオン交換容量の高い共重合体を得、(イソプロピルアルコール+水)の混合溶媒に分散した。これを架橋高分子電解質のエタノール溶液の代わりに用いて、実施例1と同様に操作し、触媒シートを作製した。この触媒シートを用いて、実施例1と同様に評価セルを組み立て、同じ条件で単セル評価を行ったところ、1.0A/cm<sup>2</sup>の電流密度において、セル出力電圧は0.65Vであった。

【0026】＜比較例1＞実施例1において、パーフロスルホン酸膜として、イオン交換容量が0.91(meq/g乾燥樹脂)で、厚みが175μmのナフィオン膜(DuPont社製)を用い、架橋高分子電解質の代わりに、ナフィオン重合体を(イソプロピルアルコール+水)混合溶媒に分散させた溶液を用いて、同様の単セル評価を行ったところ、1.0A/cm<sup>2</sup>の電流密度において、セル出力電圧は0.45Vであった。

#### 【0027】

【発明の効果】本発明のプロトン伝導型燃料電池は、側鎖のCF<sub>2</sub>の単位数が3という特定の値をとるパーフロスルホン酸膜を固体高分子電解質として用いるため、製造コストが安くエネルギー効率が高い上、セルの組み立てが容易で、その性能を長期間維持できる。また、電極触媒被覆剤として用いる架橋高分子電解質は、イミド酸の構造が2単位のCF<sub>2</sub>を有するため、イミド酸の酸強度が強く、過電圧を下げ内部電気抵抗を低くする効果が大きい。

!(9) 000-268834 (P2000-26JL8

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA27 AA30 AA64 AA75 AA78  
AE22 AH15 BC01 BC02 BC17  
4J002 BD151 BP031 BQ001 EV176  
EV236 GQ00 GQ02  
5G301 CA30 CD01  
5H026 AA06 BB04 CX05 EE19